

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C11D 3/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/11127 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 2. März 2000 (02.03.00)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05722 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. August 1999 (07.08.99) (30) Prioritätsdaten: 198 37 195.0 17. August 1998 (17.08.98) DE (71) Anmelder: COGNIS DEUTSCHLAND GMBH [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder: SCHMID, Karl, Heinz; Stifterstrasse 10, D-40822 Mettmann (DE). STANISLOWSKI, Detlef; Düsseldorf 16, D-40822 Mettmann (DE). KOREN, Karin; Heppenheimer Weg 18, D-40227 Düsseldorf (DE). NEUSS, Michael; Sesamstrasse 2, D-50997 Köln (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: PRODUCTION OF DEFOAMING GRANULATES ACCORDING TO A FLUIDIZED BED METHOD (54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON ENTSCÄUMERGRANULATEN IM FLIESSBETTVERFAHREN (57) Abstract The present invention relates to a method for producing defoaming granulates containing silicon for solid detergents by simultaneous granulation and drying, whereby silicon is sprayed in the form of aqueous emulsions onto a mixed intermediate product consisting of supporting materials and, optionally, other defoamers and granulation and drying occur simultaneously in the fluidized bed. (57) Zusammenfassung Ein Verfahren zur Herstellung von Silikon enthaltenden Entschäumergranulaten für feste Waschmittel durch gleichzeitige Granulation und Trocknung wird behauptet, wobei die Silikone in Form von wäßrigen Emulsionen aufgesprüht werden auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Trägermaterialien und ggf. weiteren Entschäumern unter gleichzeitiger Granulation und Trocknung im Fließbett.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbajdschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

„ Herstellung von Entschäumergranulaten im Fließbettverfahren“

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Silikon enthaltenden Entschäumergranulaten für feste Waschmittel, wobei die Silikone in Form von wäßrigen Emulsionen aufgesprüht werden auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Trägermaterialien und ggf. weiteren Entschäumern unter gleichzeitiger Granulation und Trocknung in einer Wirbelschicht nach dem Fließbett-Verfahren. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung derartiger Entschäumergranulate in festen Waschmitteln.

Waschmittel für die Haushaltswäsche und die industrielle Wäsche enthalten im allgemeinen organische Tenside, Builder sowie zahlreiche organische und anorganische Additive. Die für die Wäsche eingesetzten Tenside neigen gewöhnlich während des Waschzyklus zur Schaumentwicklung, was sich negativ auf das Waschergebnis auswirkt. Daher besteht ein praktisches Bedürfnis, die Schaumentwicklung während des Waschvorgangs zu kontrollieren. Als besonders geeignete Entschäumer haben sich dabei Silikone erwiesen, die in der Regel auf Trägermaterialien aufgebracht und ggf. mit weiteren organischen entschäumend wirkenden Substanzen gecoatet in festen Waschmitteln eingesetzt werden.

So ist aus der **DE-A1-31 28 631** die Herstellung von schaumgedämpften Waschmitteln mit einem Gehalt an Silikonentschäumern, die mikroverkapselt sind, bekannt. Dabei wird das Silikon in einer wäßrigen Dispersion eines filmbildenden Polymeren dispergiert und die Dispersion – getrennt von den übrigen in Wasser gelösten bzw. dispergierten Waschmittelbestandteilen – über eine besondere Leitung der Sprühtrocknungsanlage zugeführt. Die Vereinigung der beiden Teilströme erfolgt im Bereich der Sprühdüse. Als filmbildende Polymere kommen zum Beispiel Celluloseether, Stärkeether oder synthetische wasserlösliche

Polymere in Frage. Die Bildung von Mikrokapseln erfolgt spontan in der Sprühdüse. Das beschriebene Verfahren ist zwangsläufig an die Herstellung sprühgetrockneter Waschmittel gebunden. Eine Übertragung auf anderweitig, zum Beispiel durch Granulierung hergestellte Waschmittel scheint bei dieser Arbeitsweise nicht möglich.

Aus der europäischen Patentanmeldung EP-A1- 0 496 510 sind Silikon enthaltende Entschäumer bekannt, wobei auf Stärke als Trägermaterial eine Mischung aus Silikonen und Fettalkoholen, Fettsäuren oder Glycerinmonoester mit speziellen Schmelzpunkten aufgebracht wird. Zur Herstellung dieser Entschäumergranulate werden die Silikone und die weiteren organischen Bestandteile in flüssiger Form mit der Stärke gemischt oder im Fließbettverfahren granuliert. Problematisch nach diesem Verfahren erweist sich das Einsprühen der Silikone und der organischen Materialien auf den Träger bei der Granulation. So zeigen die Silikone aufgrund ihrer Viskosität und ihrer klebrigen, öligen Konsistenz zum einen Probleme bei der Pumpbarkeit und zum anderen Fadenzüge und Verklebungen in der Sprühdüse, wodurch das gewünschte feinverteilte Versprühen kaum möglich ist.

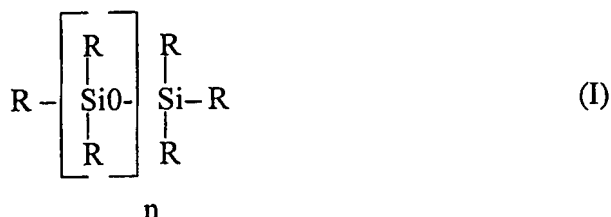
Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zur Herstellung von gut wirkenden Entschäumergranulaten für feste Waschmittel zur Verfügung zu stellen. Des weiteren sollten durch das Verfahren Entschäumergranulate zugänglich sein, die gut rieselfähig und nicht-staubend sind. Schließlich sollte das Verfahren so ausgerichtet sein, daß die Silikone ohne Probleme feinverteilt aufgesprüht werden können.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Waschmittel bestehend aus Trägermaterialien, Silikonen und ggf. in Wasser unlöslichen wachsartigen Entschäumersubstanzen, wobei man Silikone in Form wäßriger Emulsionen aufsprüht auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Trägermaterialien und ggf. in Wasser unlöslichen wachsartigen Entschäumersubstanzen unter gleichzeitigem Trocknen und Granulieren in einer Wirbelschicht oberhalb einer mit Durchtrittsöffnungen für die Trocknungsluft versehenen rechteckigen Anströmfläche.

Silikone

Im Sinne der vorliegenden Erfindung sind geeignete Silikone übliche Organopolysiloxane,

die einen Gehalt an feinteiliger Kieselsäure, die wiederum auch silaniert sein kann, aufweisen. Derartige Organopolysiloxane sind beispielsweise in der schon zitierten Europäischen Patentanmeldung **EP-A1-0 496 510** beschrieben. Besonders bevorzugt sind Polydiorganosiloxane, die aus dem Stand der Technik bekannt sind. Geeignete Polydiorganosiloxane weisen eine nahezu lineare Kette auf und sind gemäß folgender Formel (I) gekennzeichnet,



wobei R unabhängig voneinander für einen Alkyl- oder einen Arylrest und n für Zahlen im Bereich von 40 bis 1500 stehen kann. Beispiele für geeignete Substituenten R sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isobutyl, tert. Butyl und Phenyl.

In der Regel enthalten die Polydiorganosiloxane feinteilige Kieselsäure, die auch silaniert sein kann. Insbesondere geeignet sind im Sinne der vorliegenden Erfindung kieselsäurehaltige Dimethylpolysiloxane.

Vorteilhafterweise haben die Polydiorganosiloxane eine Viskosität nach Brookfield bei 25 °C im Bereich von 5000 mPas bis 30 000 mPas, insbesondere von 15 000 bis 25 000 mPas.

Ein erfindungswesentliches Kriterium der vorliegenden Erfindung ist, daß die Silikone in Form ihrer wäßrigen Emulsionen eingesprüht werden. In der Regel gibt man das Silikon zu vorgelegtem Wasser unter Rühren. Falls gewünscht kann man zur Erhöhung der Viskosität der wäßrigen Silikon-Emulsionen sogenannte Verdickungsmittel, wie sie aus dem Stand der Technik bekannt sind, zugeben. Die Verdickungsmittel können anorganischer und/oder organischer Natur sein, besonders bevorzugt werden nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose, Ethylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylhydroxybutylcellulose sowie anionische Carboxycellulose-Typen wie das Carboxymethylcellulose-Natriumsalz (Abkürzung CMC). Insbesondere geeignete Verdicker sind Mischungen von CMC zu nichtionischen Celluloseethern im Gewichtsverhältnis 80 : 20 bis 40 : 60, insbesondere 75 : 25 bis 60 : 40.

In der Regel und besonders bei Zugabe der beschriebenen Verdickermischungen empfehlen sich Einsatzkonzentrationen von circa 0,5 bis 10, insbesondere von 2,0 bis 6 Gew.-% - berechnet als Verdickermischung und bezogen auf wäßrige Silikonemulsion.

Der Gehalt an Silikonen der beschriebenen Art in den wäßrigen Emulsionen liegt vorteilhafterweise im Bereich von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 40 Gew.-% - berechnet als Silikone und bezogen auf wäßrige Silikonemulsion.

Nach einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung erhalten die wäßrigen Silikon-Lösungen als Verdicker Stärke, die aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Die Stärke ist vorteilhafterweise in Mengen von 0,1 bis zu 50 Gew.-% - bezogen auf Silikon-Emulsion - enthalten und insbesondere in Mischung mit den schon beschriebenen Verdickermischungen aus Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether in den schon genannten Mengen.

Zur Herstellung der wäßrigen Silikon-Emulsionen geht man zweckmäßigerweise so vor, daß man die ggf. vorhandenen Verdickungsmittel in Wasser vorquellen läßt, bevor die Zugabe der Silikone erfolgt. Das Einarbeiten der Silikone erfolgt zweckmäßigerweise mit Hilfe wirksamer Rühr- und Mischungsvorrichtungen.

Trägermaterialien

Als Trägermaterial können im Sinne der Erfindung alle bekannten anorganischen und/oder organischen Trägermaterialien eingesetzt werden. Beispiele für typische anorganische Trägermaterialien Alkalicarbonate, Alumosilikate, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Alkalisulfate, beispielsweise Natriumsulfat und Alkaliphosphate. Bei den Alkalisilikaten handelt es sich vorzugsweise um eine Verbindung mit einem Molverhältnis Alkalioxid zu SiO_2 von 1:1,5 bis 1:3,5. Die Verwendung derartiger Silikate resultiert in besonders guten Korneigenschaften, insbesondere hoher Abriebsstabilität und dennoch hoher Auflösungsgeschwindigkeit in Wasser. Zu den als Trägermaterial bezeichneten Alumosilikaten gehören insbesondere die Zeolithe, beispielsweise Zeolith NaA und NaX. Zu den als wasserlöslichen Schichtsilikaten bezeichneten Verbindungen gehören beispielsweise amorphes oder kristallines Wasserglas.

Als organische Trägermaterialien kommen zum Beispiel filmbildende Polymere, beispielsweise Polyvinylalkohole, Polyvinylpyrrolidone, Poly(meth)acrylate, Polycarboxylate, Cellulosederivate und Stärke in Frage. Brauchbare Celluloseether sind insbesondere Alkalicarboxymethylcellulose, Methylcellulose, Ethylcellulose, Hydroxyethylcellulose und sogenannte Cellulosemischether, wie zum Beispiel Methylhydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, sowie deren Mischungen. Besonders geeignete Mischungen sind aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose zusammengesetzt, wobei die Carboxymethylcellulose üblicherweise einen Substitutionsgrad von 0,5 bis 0,8 Carboxymethylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit und die Methylcellulose einen Substitutionsgrad von 1,2 bis 2 Methylgruppen pro Anhydroglukoseeinheit aufweist. Die Gemische enthalten vorzugsweise Alkalicarboxymethylcellulose und nichtionischen Celluloseether in Gewichtsverhältnissen von 80:20 bis 40:60, insbesondere von 75:25 bis 50:50. Derartige Celluloseethergemische können in fester Form oder als wäßrige Lösungen verwendet werden, die in üblicher Weise vorgequollen sein können. Im Sinne der Erfindung werden als Träger besonders bevorzugt die native Stärke, die aus Amylose und Amylopectin aufgebaut ist. Als native Stärke wird Stärke bezeichnet, wie sie als Extrakt aus natürlichen Quellen zugänglich ist, beispielsweise aus Reis, Kartoffeln, Mais und Weizen. Native Stärke ist ein handelsübliches Produkt und damit leicht zugänglich.

Als Trägermaterialien können einzelne oder mehrere der vorstehend genannten Verbindungen eingesetzt werden, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe der Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate, Zeolithe, wasserlösliche Schichtsilikate, Alkalisilikate, Polycarboxylate, Carboxymethylcellulose, Polyacrylat/Polymethacrylat und Stärke. Besonders geeignet sind Mischungen von Alkalicarbonaten, insbesondere Natriumcarbonat, Alkalisilikaten, insbesondere Natriumsilikat, Alkalisulfaten, insbesondere Natriumsulfat, Zeolithen, Polycarboxylate, insbesondere Poly(meth)acrylat, und Celluloseether und nativer Stärke. Die Trägermaterialien können folgendermaßen zusammengesetzt sein:

0 bis 2 Gew.-% Celluloseether

0 bis 75 Gew.-% native Stärke

0 bis 30 Gew.-% Alkalisilikat

0 bis 75 Gew.-% Alkalisulfat

0 bis 95 Gew.-% Alkalicarbonat

0 bis 95 Gew.-% Zeolithe

0 bis 5 Gew.-% Polycarboxylate, wobei sich die Summe zu 100 Gew.-% addieren muß.

Wachsartige Entschäumer

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können zusätzlich neben den Silikonen wachsartige, in Wasser unlösliche Entschäumerverbindungen eingesetzt werden. Als „wachsartig“ werden solche Verbindungen verstanden, die einen Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck über 25 °C (Raumtemperatur), vorzugsweise über 50 °C und insbesondere über 70 °C aufweisen. Die ggf. erfindungsgemäß enthaltenen wachsartigen Entschäumersubstanzen sind in Wasser praktisch nicht löslich, d.h. bei 20 °C weisen sie in 100 g Wasser eine Löslichkeit unter 0,1 Gew.-% auf.

Prinzipiell können alle aus dem Stand der Technik bekannten wachsartigen Entschäumer-substanzen zusätzlich enthalten sein. Geeignete wachsartige Verbindungen sind beispielsweise Bisamide, Fettalkohole, Fettsäuren, Carbonsäureester von ein- und mehrwertigen Alkoholen sowie Paraffinwachse oder Mischungen derselben. Geeignet sind Bisamide, die sich von gesättigten Fettsäuren mit 12 bis 22, vorzugsweise 14 bis 18 C-Atomen sowie von Alkylendiaminen mit 2 bis 7 C-Atomen ableiten. Geeignete Fettsäuren sind Laurin-, Myristin-, Stearin-, Arachin- und Behensäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten beziehungsweise gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Geeignete Diamine sind beispielsweise Ethylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Tetramethylethylendiamin, Pentamethylethylendiamin, Hexamethylethylendiamin, p-Phenylendiamin und Toluylendiamin. Bevorzugte Diamine sind Ethylendiamin und Hexamethylethylendiamin. Besonders bevorzugte Bisamide sind Bis-myristoylethylendiamin, Bis-palmitoylethylendiamin, Bis-stearoylethylendiamin und deren Gemische sowie die entsprechenden Derivate des Hexamethylethylendiamins.

Geeignete Carbonsäureester leiten sich von Carbonsäuren mit 12 bis 28 Kohlenstoffatomen ab. Insbesondere handelt es sich um Ester von Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und/oder Laurinsäure.

Der Alkoholteil des Carbonsäureesters enthält einen ein- oder mehrwertigen Alkohole mit 1

bis 28 Kohlenstoffatomen in der Kohlenwasserstoffkette. Beispiele von geeigneten Alkoholen sind Behenylalkohol, Arachidylalkohol, Kokosalkohol, 12-Hydroxystearylalkohol, Oleylalkohol und Laurylalkohol sowie Ethylenglykol, Glycerin, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Vinylalkohol, Saccharose, Erythrit, Pentaerythrit, Sorbitan und/oder Sorbit. Bevorzugte Ester sind solche von Methanol, Ethylenglykol, Glycerin und Sorbitan, wobei der Säureteil des Esters insbesondere aus Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure ausgewählt wird.

In Frage kommende Ester mehrwertiger Alkohole sind beispielsweise Xylitmonopalmitat, Pentarythritmonostearat, Glycerinmonostearat, Ethylenglykolmonostearat und Sorbitanmonostearat, Sorbitanpalmitat, Sorbitanmonolaurat, Sorbitandilaurat, Sorbitandistearat, Sorbitandibehenat, Sorbitandioleat sowie gemischte Talgalkylsorbitanmono- und -diester. Brauchbare Glycerinester sind die Mono-, Di- oder Triester von Glycerin und genannten Carbonsäuren, wobei die Mono- oder Diester bevorzugt sind. Glycerinmonostearat, Glycerinmonooleat, Glycerinmonopalmitat, Glycerinmonobehenat und Glycerindistearat sind Beispiele hierfür.

Beispiele für geeignete natürliche Ester sind Bienenwachs, das hauptsächlich aus den Estern $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{24}\text{COO}(\text{CH}_2)_{27}\text{CH}_3$ und $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{COO}(\text{CH}_2)_{25}\text{CH}_3$ besteht, und Carnaubawachs, das ein Gemisch von Carnaubasäurealkylestern, oft in Kombination mit geringen Anteilen freier Carnaubasäure, weiteren langkettigen Säuren, hochmolekularen Alkoholen und Kohlenwasserstoffen, ist.

Geeignete Carbonsäuren als weitere Entschäumerverbindung sind insbesondere Behensäure, Stearinsäure, Ölsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Laurinsäure sowie deren Gemische, wie sie aus natürlichen Fetten bzw. gegebenenfalls gehärteten Ölen, wie Talg oder hydriertem Palmöl, erhältlich sind. Bevorzugt sind gesättigte Fettsäuren mit 12 bis 22, insbesondere 14 bis 18 C-Atomen.

Geeignete Fettalkohole als weitere Entschäumerverbindung sind die hydrierten Produkte der beschriebenen Fettsäuren.

Das im Sinne der Erfindung bevorzugte Paraffinwachs als weitere Entschäumerverbindung

stellt im allgemeinen ein komplexes Stoffgemisch ohne scharfen Schmelzpunkt dar. Zur Charakterisierung bestimmt man üblicherweise seinen Schmelzbereich durch Differential-Thermo-Analyse (DTA), wie in "The Analyst" 87 (1962), 420, beschrieben, und/oder seinen Erstarrungspunkt. Darunter versteht man die Temperatur, bei der das Paraffin durch langsames Abkühlen aus dem flüssigen in den festen Zustand übergeht. Dabei sind bei Raumtemperatur vollständig flüssige Paraffine, das heißt solche mit einem Erstarrungspunkt unter 25 °C, erfindungsgemäß nicht brauchbar. Eingesetzt werden können beispielsweise die aus EP 309 931 bekannten Paraffinwachsgemische aus beispielsweise 26 Gew.-% bis 49 Gew.-% mikrokristallinem Paraffinwachs mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 20 Gew.-% bis 49 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 2 Gew.-% bis 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C. Vorzugsweise werden Paraffine bzw. Paraffingemische verwendet, die im Bereich von 30 °C bis 90 °C erstarren. Dabei ist zu beachten, daß auch bei Raumtemperatur fest erscheinende Paraffinwachsgemische unterschiedliche Anteile an flüssigem Paraffin enthalten können. Bei den erfindungsgemäß brauchbaren Paraffinwachsen liegt dieser Flüssiganteil so niedrig wie möglich und fehlt vorzugsweise ganz. So weisen besonders bevorzugte Paraffinwachsgemische bei 30 °C einen Flüssiganteil von unter 10 Gew.-%, insbesondere von 2 Gew.-% bis 5 Gew.-%, bei 40 °C einen Flüssiganteil von unter 30 Gew.-%, vorzugsweise von 5 Gew.-% bis 25 Gew.-% und insbesondere von 5 Gew.-% bis 15 Gew.-%, bei 60 °C einen Flüssiganteil von 30 Gew.-% bis 60 Gew.-%, insbesondere von 40 Gew.-% bis 55 Gew.-%, bei 80 °C einen Flüssiganteil von 80 Gew.-% bis 100 Gew.-%, und bei 90 °C einen Flüssiganteil von 100 Gew.-% auf. Die Temperatur, bei der ein Flüssiganteil von 100 Gew.-% des Paraffinwachses erreicht wird, liegt bei besonders bevorzugten Paraffinwachsgemischen noch unter 85 °C, insbesondere bei 75 °C bis 82 °C.

Im Sinne der Erfindung werden insbesondere die Paraffinwachse der geschilderten Art eingesetzt.

Verfahren

Im Sinne der vorliegenden Erfindung wird zunächst ein Vorprodukt aus den Trägermaterialien und den ggf. enthaltenen wachsartigen Entschäumersubstanzen hergestellt. Sofern das Vorprodukt zusätzlich wachsartige Entschäumersubstanzen enthält, beträgt der Ge-

wichtsanteil an Trägermaterialien vorzugsweise 20 bis 98 Gew.-%, insbesondere 35 bis 95 Gew.-%, und der der wachsartigen Entschäumersubstanzen vorzugsweise 2 bis 80 Gew.-%, insbesondere 5 bis 65 Gew.-% - berechnet auf Vorprodukt.

Das Trägermaterial kann in üblicher Weise durch Sprühtrocknen einer wäßrigen Aufschlammung erzeugt werden. Sofern zusätzlich wachsartige Entschäumersubstanzen eingesetzt werden, können diese beispielsweise durch Aufbringen der geschmolzenen wachsartigen Entschäumersubstanzen auf das sprühgetrocknete, körnige Trägermaterial, beispielsweise durch sukzessives Zumischen, insbesondere in Form eines Sprays aufgebracht werden. Das Trägermaterial, wird dabei vorzugsweise durch Mischorgane oder durch Fluidisierung in Bewegung gehalten, um eine gleichmäßige Beladung des Trägermaterials zu gewährleisten. Die dafür verwendeten Sprühmischer können kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden.

Die Herstellung von zusätzlich wachsartigen Entschäumersubstanzen enthaltenden Vorprodukten erfolgt in einer weiteren erfindungsgemäßen bevorzugten Ausgestaltung derart, daß man das Trägermaterial in Wasser löst beziehungsweise aufschlämmt, die wachsartigen Entschäumersubstanzen darin dispergiert und diesen Slurry anschließend sprühtrocknet. Der Dispersion kann ein wasserlöslicher, nichttensidischer Dispersionsstabilisator in Form eines in Wasser quellfähigen Polymeren zugesetzt werden. Beispiele hierfür sind die genannten Celluloseether, Homo- und Copolymere von ungesättigten Carbonsäuren, wie Acrylsäure, Maleinsäure und copolymerisierbaren Vinylverbindungen, wie Vinylether, Acrylamid und Ethylen. Der Zusatz an derartigen als Dispersionsstabilisatoren wirkenden Verbindungen in der wäßrigen Aufschlammung beträgt vorzugsweise nicht über 5 Gew.-%, insbesondere 1 Gew.-% bis 3 Gew.-%, bezogen auf das entstehende Vorprodukt. Der Wassergehalt des Slurries kann je nach Art beziehungsweise Löslichkeit der Trägermaterialien 30 Gew.-% bis 60 Gew.-% betragen. Das Sprühtrocknen der Dispersion kann in im Prinzip bekannter Weise in dafür vorgesehenen Anlagen, sogenannten Sprühtürmen, mittels heißer, in Gleichstrom oder Gegenstrom geführter Trocknungsgase erfolgen. Dabei ist die Trocknung durch im Gleichstrom mit dem Sprühgut geführte Trocknungsgase bevorzugt, da so insbesondere bei paraffinhaltigen Vorprodukten der auf die potentielle Heißluftflüchtigkeit einiger Bestandteile des Paraffins zurückzuführende Aktivitätsverlust auf ein Minimum gesenkt werden kann.

Das Aufsprühen der wäßrigen Silikon-Emulsionen auf das Vorprodukt erfolgt im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise kontinuierlich auf das feste Vorprodukt unter gleichzeitigem Trocknen und Granulieren in einer Wirbelschicht oberhalb einer mit Durchtrittsöffnungen für die Trocknungsluft versehenen rechteckigen Anströmfläche nach dem sogenannten Fließbett-Verfahren. Dabei werden die wäßrigen Silikon-Emulsionen über eine oder mehrere Düsen in die Wirbelschicht eingebracht. Im Sinne des erfindungsgemäßen Verfahrens werden gleichzeitig mit den wäßrigen Silikon-Emulsionen, aber separat von diesen das Vorprodukt aus Trägermaterial und wachsartigen Entschäumersubstanzen zugemischt, vorzugsweise über eine automatisch geregelte Feststoffdosierung. Die Produktströme an wäßrigen Silikon-Emulsion und zugemischtem Vorprodukt werden dabei so gesteuert, daß sich Entschäumergranulate ergeben, die vorzugsweise 2,0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 5,0 bis 20 Gew.-% Silikon - berechnet als Silikon und bezogen auf Entschäumergranulat - enthalten. Der zu 100 Gew.-% fehlende Rest des Entschäumergranulats ist das schon beschriebene Vorprodukt. In der Wirbelschicht trifft die wäßrige Silikon-Emulsion auf die zugemischten Vorprodukte unter gleichzeitigem Verdampfen des Wassers, wodurch angetrocknete bis getrocknete Keime entstehen, die mit weiteren eingebrachten wäßrigen Silikon-Emulsionen bzw. mit den zugemischten Vorprodukten umhüllt, granuliert und wiederum gleichzeitig getrocknet werden. Das gleichzeitige Trocknen und Granulieren erfolgt in der Wirbelschicht oberhalb einer mit Durchtrittsöffnungen für die Trocknungsluft versehenen rechteckigen Anströmfläche, wobei das zu trocknende Produkt während dieser Trocknungsphase vorzugsweise kontinuierlich pneumatisch weiterbefördert wird. Geeignete Apparate für das Fließbettverfahren werden beispielsweise im Markt von den Firmen Sulzer, Heinen, Gea oder Babcock angeboten. Die Dimensionen des Anströmbodens sind nicht kritisch. Bevorzugte Anströmböden sind etwa 1 m breit und 3 m lang. Die einströmende Lufttemperatur liegt dabei vorzugsweise zwischen 80 °C und 400 °C. Die einströmende Luftmenge liegt vorzugsweise im Bereich von 10 000 bis 100 000 m³/h, insbesondere etwa 15 000 bis 50 000 m³/h.

Die Aufenthaltszeit für das zu trocknende Produkt, welches kontinuierlich weiterbefördert wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 30 Minuten, insbesondere im Bereich von 1 bis 15 Minuten.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die Entschäumergranulate als getrocknet

betrachtet, sofern der Gehalt an freiem Wasser unter 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die fertigen Granulate, beträgt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Entschäumergranulate sind, leicht fließende Produkte, die nicht stauben. Sie zeigen eine gute entschäumende Wirkung und sind sowohl in sprühgetrockneten als auch in granulierten Waschmitteln einsetzbar.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Entschäumergranulate zur Herstellung von festen Waschmitteln.

Die Entschäumergranulate können in Mengen von 0,2 bis 7,0 Gew.-%, bevorzugt in Mengen von 0,5 bis 4,0 Gew.-% – bezogen auf Waschmittel – enthalten sein. Des weiteren können die Waschmittel übliche anionische, nichtionische oder kationische Tenside, sowie weitere übliche Bestandteile in üblichen Mengen enthalten. Als übliche Bestandteile können die Waschmittel Enthärter wie Tripolyphosphat oder Zeolith, sowie ggf. Bleichmittel wie Perborat oder Percarbonat in üblichen Mengen enthalten. Die Entschäumergranulate können auf einfache Weise untergemischt werden.

Beispiele

I. Herstellung eines wachsartigen Entschäumersubstanz enthaltenden Vorprodukts

Beispiel 1

25.000 kg eines wäßrigen Slurry bestehend aus 0,5 Gew.-% Celluloseether, 3,0 Gew.-% Natriumsilikat, 18,0 Gew.-% Natriumsulfat, 19,0 Gew.-% Natriumcarbonat, 2,0 % Polyacryl/methacrylat, 52,5 Gew.-% Wasser und 5,0 % Gew. eines Paraffinwachsgemisches bestehend aus 45 Gew. % Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 25 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 20 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar in einem Sprühturm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 250 °C, im Turmaustritt 105°C) getrocknet.

Beispiel 2

25.000 kg eines wäßrigen Slurry bestehend aus 0,5 Gew.-% Celluloseether, 2,5 Gew.-% Natriumsilikat, 12,0 Gew.-% Natriumsulfat, 25,0 Gew.-% Zeolith, 2,0 Gew.-% Polyacryl/methacrylat, 52,5 Gew.-% Wasser, 4,5 Gew.-% Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C und 1,0 Gew. % Bis-stearylethylendiamid wurde unter ständigem Homogenisieren unter einem Druck von 40 bar in einem Sprühturm zerstäubt und mittels heißer, im Gegenstrom geführter Verbrennungsgase (Temperatur im Ringkanal 250 °C, im Turmaustritt 102 °C) getrocknet.

II. Herstellung der wäßrigen Silikon-Emulsion

Beispiel 3

5.000 kg einer wäßrigen Lösung, enthaltend 4,0 Gew.-% einer Verdickermischung aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 70 : 30 wurden 4 Stunden bei 25 °C quellen gelassen. Zu dieser Lösung wurden 22 Gew.-% eines Polysiloxan-Entschäumers (Polydimethylsiloxan mit mikrofeiner silanierter Kieselsäure) zugesetzt. Man erhielt eine stabile wäßrige Emulsion.

Beispiel 4

5.000 kg einer wäßrigen Lösung, enthaltend 3,5 Gew.-% einer Verdickermischung aus Natrium-Carboxymethylcellulose und Methylcellulose im Gewichtsverhältnis 70 : 30) wurden 4 Stunden bei 25 °C quellen gelassen. Zu dieser Lösung wurden 10 Gew.-% Maisstärke und 20 Gew.-% eines Polysiloxan-Entschäumers (Polydimethylsiloxan mit mikrofeiner silanierter Kieselsäure) zugesetzt. Man erhielt eine stabile wäßrige Emulsion.

III. Granulatherstellung im Fließbett

Beispiel 5

Über ein Fließbett (Wirbelschicht mit rechteckigem Luft-Anströmboden) mit einem Luftdurchsatz von 30.000 m³ Luft/h mit einer Temperatur von 160 °C wurden per Stunde kontinuierlich 1.000 kg des nach Beispiel 1 hergestellten pulverförmigen Vorprodukts geleitet und auf dieses Pulver kontinuierlich 250 kg/h der nach Beispiel 3 hergestellten Silikon-Emulsion aufgedüst.

Man erhielt ein Granulat mit folgender Zusammensetzung: 10,2 Gew.-% Silikon, 2,8 Gew.-% Celluloseether, 5,6 Gew.-% Natriumsilikat, 33,3 Gew.-% Natriumsulfat, 35,1 Gew.-% Natriumcarbonat, 3,7 Gew.-% Polyacryl/methacrylat und 9,3 Gew.-% eines Paraffinwachs-gemisches bestehend aus 50 % Paraffin mit einem Erstarrungspunkt von 62 °C bis 90 °C, 25 Gew.-% Hartparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 42 °C bis 56 °C und 25 Gew.-% Weichparaffin mit einem Erstarrungspunkt von 35 °C bis 40 °C mit einem Schüttgewicht von 760 g/l und einer Kornverteilung von 0,1 bis 1,6 mm. Das Produkt zeigte eine gute Rieselfähigkeit und hatte < 1 % Staubanteile.

Beispiel 6

Entsprechend Beispiel 5 wurden über ein Fließbett (Wirbelschicht mit rechteckigem Luft-Anströmboden mit einem Luftdurchsatz von 30.000 m³ Luft/h mit einer Temperatur von 160°C) per Stunde kontinuierlich 1.000 kg des nach Beispiel 2 hergestellten pulverförmigen Vorprodukts geleitet und auf dieses Pulver kontinuierlich 250 kg/h der nach Beispiel 4 hergestellten Silikon-Emulsion aufgedüst.

Man erhielt ein Granulat mit folgender Zusammensetzung: 9,0 Gew.-% Silikon, 4,5 Gew.-%

Stärke, 2,5 Gew.-% Celluloseether, 4,5 Gew.-% Natriumsilikat, 21,4 Gew.-% Natriumsulfat, 44,6 Gew.-% Zeolith, 3,6 Gew.-% Polyacryl/methacrylat, 8,1 Gew.-% Paraffin und 1,8 Gew.-% Bis-stearylethylendiamid mit einem Schüttgewicht von 720 g/l und einer Kornverteilung von 0,1 bis 1,6 mm. Das Produkt zeigte eine gute Rieselfähigkeit und hatte < 1 % Staubanteile.

IV. Anwendungstechnische Versuche

Die hergestellten Entschäumergranulate wurden in einer Menge von 1,5 Gew.-% durch einfaches Vermischen in eine pulverförmige Universalwaschmittelrezeptur mit 8 Gew.-% Natrium-Alkylbenzolsulfonat, 10 Gew.-% Alkylethoxylat, 1,5 Gew.-% Seife, 10 Gew.-% Natriumcarbonat, 20 Gew.-% Zeolith, 3 Gew.-% Natriumsilikat, 20 Gew.-% Natriumperborat, 2 Gew.-% Tetraacetylenylendiamin (TAED), 0,5 Gew.-% Protease, Rest auf 100 Gew.-% Natriumsulfat und Wasser eingearbeitet. Die erhaltenen Waschmittel wiesen einwandfreies Schaumverhalten sowohl bei 30 °C als auch bei 40 °C, 60 °C und 95 °C auf.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Entschäumergranulaten für feste Waschmittel bestehend aus Trägermaterialien, Silikonen und ggf. in Wasser unlöslichen wachsartigen Entschäumersubstanzen, wobei man Silikone in Form wäßriger Emulsionen aufsprüht auf ein zugemischtes Vorprodukt aus Trägermaterialien und ggf. in Wasser unlöslichen wachsartigen Entschäumersubstanzen unter gleichzeitigem Trocknen und Granulieren in einer Wirbelschicht oberhalb einer mit Durchtrittsöffnungen für die Trocknungsluft versehenen rechteckigen Anströmfläche.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß man während der Trocknungsphase das zu trocknende Produkt kontinuierlich pneumatisch weiterbefördert.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß man Polydisiloxane in Form ihrer wäßrigen Emulsionen aufsprüht.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Silikone in Form wäßriger Emulsionen aufsprüht, die ein anorganisches oder organisches Verdickungsmittel, vorzugsweise eine Mischung von Natrium-Carboxymethylcellulose und einem nichtionischen Celluloseether, insbesondere in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% - bezogen auf wäßrige Silikon-Emulsion - enthalten.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Silikone in Form wäßriger Emulsionen aufsprüht, die eine Mischung aus Natrium-Carboxymethylcellulose, einem nichtionischen Celluloseether in einem Gewichtsverhältnis von 80 : 20 bis 40 : 60 in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-% sowie 0,1 bis 50 Gew.-% Stärke, vorzugsweise native Stärke, - bezogen auf wäßrige Silikon-Emulsion - enthalten.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß man die Silikone in Form wäßriger Emulsionen in Mengen von 5,5 bis 20,0 Gew.-% - berechnet als Silikon und bezogen auf Entschäumergranulat - aufsprüht.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als

Trägermaterial mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der von Alkalicarbonaten, Alkalisulfaten, Alkaliphosphaten, Zeolithen, Alkalisilikaten, Celluloseether, Polycarboxylaten und Stärke gebildeten Gruppe, einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß man als wachsartige Entschäumersubstanzen mindestens eine Verbindung ausgewählt aus der von Bisamiden, Fettsäuren, Fettalkoholen, Carbonsäureestern oder Paraffinwachsen gebildeten Gruppe einsetzt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß man ein Vorprodukt zumischt, bestehend aus 20 bis 98 Gew.-% Trägermaterialien und 2 bis 80 Gew.-% wachsartigen Entschäumersubstanzen.
10. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Entschäumergranulate zur Herstellung von festen Waschmitteln.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C1103/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 718 018 A (DOW CORNING SA) 26 June 1996 (1996-06-26) page 7, line 23 - line 24; examples 11,12 ---	1-10
A	EP 0 094 250 A (UNILEVER) 16 November 1983 (1983-11-16) abstract; example 1 ---	1-10
A	WO 98 08929 A (HENKEL KGAA) 5 March 1998 (1998-03-05) claims 1,7,12; example 1 ---	1-3,6-10
A	EP 0 771 864 A (PROCTER & GAMBLE) 7 May 1997 (1997-05-07) examples ---	1-3,6,7, 9,10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 December 1999

Date of mailing of the international search report

08/12/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern ial Application No

PCT/EP 99/05722

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 91 12306 A (HENKEL KGAA) 22 August 1991 (1991-08-22) example 1 -----	1-10

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0718018 A	26-06-1996	AU 706665 B	17-06-1999
		AU 4065495 A	04-07-1996
		CA 2166044 A	25-06-1996
		JP 8239690 A	17-09-1996
		US 5767053 A	16-06-1998
EP 0094250 A	16-11-1983	AT 21115 T	15-08-1986
		ZA 8303292 A	24-12-1984
WO 9808929 A	05-03-1998	DE 19635405 A	05-03-1998
		EP 0923638 A	23-06-1999
EP 0771864 A	07-05-1997	BR 9611270 A	26-01-1999
		CA 2236469 A	09-05-1997
		WO 9716519 A	09-05-1997
WO 9112306 A	22-08-1991	DE 4004687 A	22-08-1991
		DE 4019753 A	02-01-1992
		AT 115622 T	15-12-1994
		DE 59103912 D	26-01-1995
		EP 0515417 A	02-12-1992
		ES 2064997 T	01-02-1995
		JP 5504162 T	01-07-1993
		US 5318718 A	07-06-1994

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 718 018 A (DOW CORNING SA) 26. Juni 1996 (1996-06-26) Seite 7, Zeile 23 - Zeile 24; Beispiele 11,12 ---	1-10
A	EP 0 094 250 A (UNILEVER) 16. November 1983 (1983-11-16) Zusammenfassung; Beispiel 1 ---	1-10
A	WO 98 08929 A (HENKEL KGAA) 5. März 1998 (1998-03-05) Ansprüche 1,7,12; Beispiel 1 ---	1-3,6-10
A	EP 0 771 864 A (PROCTER & GAMBLE) 7. Mai 1997 (1997-05-07) Beispiele ---	1-3,6,7, 9,10
-/--		



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Dezember 1999

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

08/12/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2

NL - 2280 HV Rijswijk

Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,

Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 91 12306 A (HENKEL KGAA) 22. August 1991 (1991-08-22) Beispiel 1 -----	1-10

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern. Aktenzeichen

PCT/EP 99/05722

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0718018 A	26-06-1996	AU 706665 B	17-06-1999
		AU 4065495 A	04-07-1996
		CA 2166044 A	25-06-1996
		JP 8239690 A	17-09-1996
		US 5767053 A	16-06-1998
EP 0094250 A	16-11-1983	AT 21115 T	15-08-1986
		ZA 8303292 A	24-12-1984
WO 9808929 A	05-03-1998	DE 19635405 A	05-03-1998
		EP 0923638 A	23-06-1999
EP 0771864 A	07-05-1997	BR 9611270 A	26-01-1999
		CA 2236469 A	09-05-1997
		WO 9716519 A	09-05-1997
WO 9112306 A	22-08-1991	DE 4004687 A	22-08-1991
		DE 4019753 A	02-01-1992
		AT 115622 T	15-12-1994
		DE 59103912 D	26-01-1995
		EP 0515417 A	02-12-1992
		ES 2064997 T	01-02-1995
		JP 5504162 T	01-07-1993
		US 5318718 A	07-06-1994

(12)

(21) 2 338 499

(51) Int. Cl. 7: **A22C 29/04**

(22) 23.07.1999

(85) 24.01.2001

(86) PCT/US99/16759

(87) WO00/04785

(30) 09/121,725 US 24.07.1998

(71)

VOISIN, ERNEST A.,
c/o Motivafit Seafoods, Inc.
P.O. Box 3916, HOUMA, XX (US).

(72)

VOISIN, ERNEST A. (US).

(74)

GOWLING LAFLEUR HENDERSON LLP

(54) PROCESSUS POUR ELIMINER LES BACTERIES DANS DES CRUSTACES ET COQUILLAGES ET POUR
DECORTIQUER DES CRUSTACES ET COQUILLAGES, ET APPAREIL UTILISE A CES FINS

(54) A PROCESS OF ELIMINATION OF BACTERIA IN SHELLFISH, OF SHUCKING SHELLFISH AND AN
APPARATUS THEREFOR

(57)

²²²The invention relates to a process for eliminating pathogenic organisms from ²raw food products, such as raw shellfish, whereby the molluscan shellfish is ²exposed to hydrostatic pressure of relatively high value, for example between ²20,000 p.s.i. to 50,000 p.s.i. for 1-15 minutes. The process is conducted at ²ambient temperatures, leaving the raw shellfish substantially unaffected, in ²its desired raw state, such that the pathogenic organisms are destroyed, while ²sensory characteristics of the raw shellfish remain high. The same process is ²used for shucking oysters without any mechanical force. A high pressure ²processor for elimination of bacteria in raw food products is disclosed.²

